ÉTUDE

SUR

L'HYDROQUINONE

SON APPLICATION EN PHOTOGRAPHIE
COMME RÉVÉLATEUR;

PAR

M. H. REEB,

PHARMACIEN DE 1re CLASSE.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHOTOGRAPHIE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1890

Communication faite à la Société française de Photographie
dans la séance du 4 juillet 1890.

ÉTUDE

SUR

L'HYDROQUINONE,

SON APPLICATION EN PHOTOGRAPHIE
COMME RÉVÉLATEUR.

AVANT-PROPOS.

La quantité des révélateurs et des formules qu'on a publiées est considérable; aussi y aurait-il témérité à en communiquer une nouvelle si les considérations sur lesquelles elle s'appuie ne me paraissaient pas devoir intéresser les personnes soucieuses de ne pas travailler au hasard.

Pourquoi ai-je choisi, comme sujet d'étude, l'hydroquinone plutôt qu'un des autres réducteurs dont on se sert en Photographie? Une réaction, un hasard, ont attiré mon attention et ont été le point de départ des quelques expériences qui vont suivre et que je recommande à la bienveillante indulgence du lecteur.

DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DE L'HYDROQUINONE CONSIDÉRÉ COMME RÉDUCTEUR.

L'hydroquinone est un corps très avide d'oxygène, principalement en présence d'un alcali ou encore d'un carbonate

alcalin [1]. L'oxydation est instantanée en présence de certains corps, tels que l'oxyde d'argent, capables de lui fournir de l'oxygène naissant [2].

L'hydroquinone est donc un réducteur énergique. Il réduit instantanément et complètement l'oxyde d'argent, plus lentement, mais complètement encore, le carbonate d'argent, et enfin plus lentement encore et incomplètement les sels d'argent à acides minéraux, tels que l'azotate, etc. Dans ce dernier cas, la réduction est incomplète à cause de la production au sein de la liqueur d'un acide (acides azotique, bromhydrique, etc.) qui s'oppose à l'oxydation de l'hydroquinone. Mais, si cet acide trouve soit un carbonate, soit un alcali qui le sature, la réduction se poursuit régulièrement jusqu'à ce que tout l'argent soit précipité [3].

C'est dans ces conditions qu'on devra se placer pour réaliser le révélateur photographique, qui n'est autre chose qu'un réducteur des sels d'argent.

Mais l'addition à l'hydroquinone d'un carbonate ou d'un alcali, en exaltant sa force réductrice, le rend par ce fait telle-

---

(1) On peut le démontrer en agitant au contact de l'air une solution d'hydroquinone et de potasse caustique. Cette solution, d'abord blanche, jaunit et devient rouge : l'hydroquinone est alors oxydé et a perdu ses propriétés réductrices.

(2) Si l'on délaye de l'oxyde d'argent avec de l'eau et que l'on ajoute une solution d'hydroquinone, le mélange noircit instantanément, il se fait un dépôt d'argent métallique; la liqueur surnageante se colore en rouge plus ou moins foncé.

(3) Pour démontrer l'action de l'hydroquinone sur le carbonate et l'azotate d'argent, il suffit de prendre deux tubes à expériences : dans le premier, on délaye du carbonate d'argent récemment précipité; dans le second, on mettra quelques centimètres cubes d'azotate d'argent $\frac{1}{50}$. On ajoutera à tous deux un excès d'hydroquinone dissous dans l'eau. Dans le premier tube, on ne retrouvera dans le dépôt que de l'argent métallique noir ou grisâtre et plus d'acide carbonique. Dans le second le dépôt léger, gris par réflexion, bleu par transparence, qui se sera formé, sera bien aussi de l'argent métallique, mais il en restera en solution dans la liqueur; on le mettra en évidence à l'aide de quelques gouttes d'une solution de potasse au $\frac{1}{100}$ qui, en saturant l'acide, fera apparaître un nouveau dépôt d'argent métallique.

ment avide d'oxygène qu'il absorbera rapidement celui de l'air atmosphérique et ne sera bientôt plus d'aucune utilité en tant que réducteur (révélateur).

Il existe un corps (probablement y en a-t-il d'autres), le sulfite de soude, qui a la propriété de modérer cette tendance à l'oxydation de l'hydroquinone par l'oxygène *libre* (1). Grâce à cette addition, en proportions convenables, l'hydroquinone se conserve intact jusqu'au moment où il se trouvera en présence d'oxygène *naissant*. A ce moment, il retrouvera toute son énergie et se montrera réducteur de première force.

C'est donc par la combinaison harmonieuse de ces trois substances (hydroquinone, alcali, sulfite), que nous allons essayer de composer un révélateur parfait.

La marche que nous suivrons est celle-ci :

1° Détermination du pouvoir réducteur de l'hydroquinone;

2° Détermination des quantités d'alcalis et de leurs carbonates correspondant à une quantité donnée d'hydroquinone.

3° Détermination de la quantité de sulfite de soude nécessaire et suffisante pour le parfait fonctionnement du révélateur.

I. — Détermination du pouvoir réducteur de l'hydroquinone.

(Équivalence rapportée au nitrate d'argent, 1gr.)

L'opération est basée sur la propriété qu'a l'hydroquinone de réduire la *totalité* de l'oxyde d'argent dissous dans le sulfite de soude (la démonstration de ce fait se trouvera au

---

(1) Pour le démontrer, il suffit d'agiter au contact de l'air deux tubes à expérience : le premier renfermant une solution d'hydroquinone et de KO, le second une solution semblable additionnée de sulfite de soude ; le premier ne tardera pas à jaunir, puis à rougir, le second restera blanc.

Chapitre suivant). On prendra donc : nitrate d'argent, 1^{gr} dissous dans : eau distillée, environ 30^{gr}, et l'on précipitera cette solution par un léger excès de potasse caustique. L'oxyde d'argent ainsi formé sera lavé par décantation (au besoin on acidulera les premières eaux de lavage à l'aide de quelques gouttelettes d'acide acétique pour enlever l'excès de potasse), puis on le dissoudra à l'aide de : sulfite de soude, 5^{gr} (1) pour obtenir : solution d'oxyde d'argent 50^{cc}.

Cette solution sera additionnée d'une autre d'hydroquinone $\frac{1}{200}$ en quantité suffisante jusqu'à complète réduction de l'AgO (2); l'expérience démontre que $0^{gr},08$ d'hydroquinone sont *nécessaires* et *suffisants* pour réduire complètement tout l'AgO dissous ; on a donc l'équivalence suivante :

Nitrate d'argent.	1^{gr}
Hydroquinone	$0^{gr},08$

ce qui veut dire que : *hydroquinone* 0,08 *suffisent pour réduire complètement nitrate d'argent* 1^{gr}.

Influence du sulfite de soude sur la précipitation de l'argent métallique réduit.

Ici se pose naturellement la double question suivante :

1° Le sulfite de soude, qui retarde l'oxydation de l'hydroquinone par l'oxygène libre, n'est-il pas un obstacle à la complète précipitation de l'argent métallique?

2° Si la précipitation est complète, y a-t-il un rapport entre la marche et la nature de cette précipitation et la quantité de sulfite?

---

(1) Cette quantité de sulfite de soude est strictement nécessaire pour dissoudre l'oxyde d'argent correspondant à 1^{gr} de nitrate d'argent.

(2) Pour apprécier la fin de l'expérience, on filtre la liqueur après chaque addition d'hydroquinone; lorsqu'une nouvelle addition d'hydroquinone ne la trouble plus, c'est que tout l'argent est déposé.

I. La précipitation est complète; il suffit, pour s'en convaincre, de faire l'expérience suivante : précipiter 1^{gr} de nitrate d'argent par le KO, laver le précipité par décantation et le délayer dans 50^{cc} d'eau distillée. Ajouter exactement 0,07 d'hydroquinone et attendre en agitant sans cesse que l'hydroquinone ait épuisé son action réductrice. Recueillir le précipité, le laver et le traiter par de l'acide acétique dilué, filtrer. La solution ainsi obtenue se troublera par le chlorure de sodium, ce qui prouve qu'il restait de l'oxyde d'argent non réduit et que l'acide acétique a dissous.

La même expérience recommencée avec 0,08 d'hydroquinone ne se troublera plus par le chlorure de sodium. Ceci prouve donc que 0,08 *d'hydroquinone sont nécessaires et suffisants* pour réduire à l'état métallique tout l'oxyde de 1^{gr} de nitrate d'argent. Nous arrivons ainsi à la même conclusion que précédemment en présence du sulfite de soude en excès. C'est ce que nous voulions démontrer.

II. Pour étudier l'action que peut exercer la présence du sulfite de soude sur la précipitation de l'argent métallique, il suffit de faire plusieurs solutions renfermant chacune la même quantité de nitrate d'argent et des doses croissantes de sulfite de soude. Si on les additionne ensuite de potasse caustique en quantité suffisante et de la quantité d'hydroquinone nécessaire à la précipitation de tout l'oxyde d'argent, il sera facile de constater que dans les solutions peu riches en sulfite l'argent déposé est *noir,* tandis que dans les autres plus riches en sulfite, il est *blanc* ou *gris blanc*.

De plus la précipitation en présence d'un grand excès de sulfite est plus lente, quoique complète.

Donc : *Le sulfite de soude en excès ralentit la formation du dépôt d'argent métallique et le blanchit;* il est donc important de ne pas en mettre plus qu'il n'en faut dans la composition d'un révélateur.

II. — Quantités d'alcalis et de leurs carbonates correspondant a une quantité donnée d'hydroquinone.

Un simple calcul d'équivalents chimiques nous donne les proportions suivantes :

Nitrate d'argent		1^gr^
Équivaut à	Potasse caustique	0,33
	Soude caustique	0,2353
	Carbonate de potasse	0,4064
	Carbonate de soude	0,8411

Donc, *à* 0,08 *d'hydroquinone, il faudra joindre un des alcalins ci-dessus, dans les proportions du Tableau.*

III. — Détermination de la quantité de sulfite de soude nécessaire et suffisante pour le parfait fonctionnement du révélateur.

Nous venons de voir, d'après ce qui précède I et II, que pour 0,08 d'hydroquinone il faudra, par exemple, 0,33 de potasse caustique ; faisons donc la solution suivante :

Hydroquinone	$0^{gr},08$
Potasse caustique	$0^{gr},33$

et additionnons-la de quantités croissantes de sulfite de soude. Nous remarquerons que, si nous agitons vivement cette solution, ou mieux si nous y faisons passer un courant d'oxygène gazeux, elle jaunira d'autant moins rapidement qu'elle sera plus riche en sulfite. Il arrivera même un moment où, si l'opération est bien conduite, la solution ne jaunira plus ou à peine ; nous serons à la limite : il y aura assez de sulfite. C'est la détermination de cette quantité de sulfite nécessaire

et suffisante qui fera l'objet des expériences suivantes. Je n'en décrirai qu'une avec quelques détails, elles sont toutes menées de la même façon.

Expérience. — Je fais donc la solution suivante :

	gr
Hydroquinone	0,08
Potasse	0,33
Sulfite	0,08
Eau distillée	20cc

et je l'agite avec quatre ou cinq fois son volume d'air. Elle jaunit rapidement, et la couleur ne disparaît pas par le repos. J'y fais passer un courant d'oxygène pendant une heure, la liqueur devient de plus en plus foncée et finalement garde la teinte brun rouge.

La quantité de sulfite est donc insuffisante.

Je recommence cette expérience en portant successivement la proportion de sulfite et d'hydroquinone à $\frac{2}{1}$, $\frac{3}{1}$, $\frac{4}{1}$, $\frac{5}{1}$, $\frac{6}{1}$, $\frac{7}{1}$, $\frac{8}{1}$. Je remarque alors que pour 1 partie d'hydroquinone et 4 parties de potasse caustique, il faut 7 parties de sulfite de soude pour conserver à la solution, dans les conditions de l'expérience, la teinte blanche ou légèrement jaune paille, c'est-à-dire l'inaltérabilité de l'hydroquinone. J'adopte donc la proportion suivante, qui me paraît excellente :

	Parties.
Hydroquinone	1
Potasse caustique	4
Sulfite de soude	7,5

La même série d'expériences est reproduite, en présence non pas d'un alcali, mais d'un carbonate. Toutes choses égales d'ailleurs, il faut moins de sulfite qu'avec un alcali caustique. J'arrive à la proportion suivante :

	Parties.
Hydroquinone	1
Carbonate de soude.........	10,50
Sulfite de soude............	5

Ainsi donc : *la proportion de sulfite ne dépend pas seulement de la quantité d'hydroquinone, mais d'abord du rapport entre l'hydroquinone et son alcalin, et ensuite du choix de cet alcalin.*

RÉSUMÉ.

Nous possédons à présent tous les éléments nécessaires pour l'établissement rationnel d'un révélateur à base d'hydroquinone, et dès maintenant il est possible de dresser le Tableau proportionnel suivant :

			gr	
Nitrate d'argent 1gr...	Hydroquinone 0,08	Potasse caustique.....	0,33	Sulfite de soude 0,60
		Soude caustique.......	0,2353	
		Carbonate de soude.....	0,8415	Sulfite de soude 0,40
		Carbonate de potasse...	0,4064	
	Eau distillée, quantité satisfaisante.			

Nous avons donc le choix entre l'une de ces quatre formules, et l'expérience seule pourra nous dire quelle est la plus avantageuse. Si, cependant, on considère que 8gr d'hydroquinone peuvent réduire 100gr de nitrate d'argent, il est permis de supposer que, si l'on fait un révélateur à 8gr d'hydroquinone par litre, il sera suffisamment énergique.

Il est évident aussi *a priori* qu'un révélateur à l'alcali sera plus énergique, toutes choses égales d'ailleurs, qu'un révélateur au carbonate.

Pour les sujets instantanés, on emploiera de préférence un révélateur à l'alcali. Pour les sujets posés, un révélateur

plus lent, au carbonate, sera plus avantageux, parce qu'il permettra de mieux surveiller son cliché.

C'est par l'emploi judicieux et combiné de ces deux genres de révélateurs qu'on arrivera à des résultats parfaits.

CONCLUSION.

Est-ce à dire que le révélateur, dont j'ai indiqué aussi méthodiquement et aussi clairement que j'ai pu la raison d'être, soit le dernier mot de la question? Je ne le crois pas, et je suis persuadé, au contraire, qu'on pourra faire mieux encore, à condition qu'on suive une marche rationnelle qui ne laisse de place, ni à la simple fantaisie, ni à l'empirisme.

Quoi qu'il en soit, et m'appuyant sur les données qui précèdent, je suis arrivé à préparer un révélateur qui répond de tous points aux prévisions indiquées par la théorie.

Sans entrer dans de plus longs détails, qui ne sauraient ici trouver leur place, je ne puis que renvoyer les personnes, que cette Communication intéresse, à l'Auteur de cette brochure, qui sera heureux de leur fournir les renseignements qu'ils voudront bien lui demander.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

16664 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et Fils, quai des Grands-Augustins, 55.